

English Equivalent US 4, 113, 670
PRODUCTION OF PARTICULATE SILICONE RUBBER

Patent number: JP63077942
Publication date: 1988-04-08
Inventor: YOSHIDA KEIJI; SHIMIZU KOJI; HAMADA MITSUO
Applicant: TORAY SILICONE CO
Classification:
- **international:** C08J3/16; C08L83/05; C08L83/07
- **european:**
Application number: JP19860224500 19860922
Priority number(s): JP19860224500 19860922

Report a data error here

Abstract of JP63077942

PURPOSE:To obtain particulate silicone rubber with good productibility, which has a uniform shape and excellent electrical insulating properties, by dispersing a heat-curable liquid silicone rubber compsn. in water at a specified temp. as a discontinuous phase and dispersing the dispersion in a liquid at a specified temp. to cure it. **CONSTITUTION:**A heat-curable liquid silicone rubber compsn. is dispersed in water at a temp. of not higher than 25 deg.C to obtain a dispersion wherein the compsn. is dispersed as a discontinuous phase in water. The dispersion is dispersed in a liquid at a temp. of not lower than 50 deg.C to cure the silicone rubber compsn. Examples of the liquid to be heated to 50 deg.C or higher are water, liquid paraffin, wax, etc., among which water is particularly preferred. As the liquid silicone rubber compsn., those consisting of an organopolysiloxane (A) having at least two lower alkenyl groups per molecule, an organopolysiloxane (B) having at least two hydrogen atoms attached to a silicon atom per molecule and a platinum catalyst (C) are particularly preferred.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-77942

⑤ Int.Cl.⁴C 08 J 3/16
C 08 L 83/05
83/07

識別記号

CFH
LPN

庁内整理番号

8115-4F

④ 公開 昭和63年(1988)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 シリコーンゴム粒状物の製造方法

⑭ 特 願 昭61-224500

⑮ 出 願 昭61(1986)9月22日

⑯ 発 明 者 吉 田 啓 二 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地
⑯ 発 明 者 清 水 幸 治 千葉県市原市青葉台4丁目25番-14
⑯ 発 明 者 浜 田 光 男 千葉県木更津市大久保3丁目5番-17
⑰ 出 願 人 トーレ・シリコーン株 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
式会社

明 細 書

1. 発明の名称

シリコーンゴム粒状物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 熱によって硬化し得る液状シリコーンゴム組成物を、温度25℃以下の水の中に分散させ、該組成物が水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散液を温度50℃以上の液体中に分散させ、前記液状シリコーンゴム組成物を硬化させることを特徴とするシリコーンゴム粒状物の製造方法。
- 2 液状シリコーンゴム組成物が
- (A) 1分子中に少なくとも2個の低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
- (B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン
- (C) 白金系触媒

(A)~(C)成分の合計量100万重量部

に対して白金系金属として0.1~1.000重量部(ただし(A)成分1分子当りのアルケニル基と(C)成分1分子当りの水素原子の合計数は少なくとも5である)

から成るものである特許請求の範囲第1項記載のシリコーンゴム粒状物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシリコーンゴム粒状物の製造方法に関するものである。

(従来技術)

従来、シリコーンゴム粒状物の製造方法としては、シリコーンゴムをドライアイスなどで凍結した後、これを粉碎し粉末化する方法とか、シリコーンゴムをそのままグラインダーにかけて粉碎し粉末化する方法や界面活性剤を用いて微細な粒状物にする方法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、これらの方法では、微細な粒状

物を得ることが難しく、形状が極めて不均一となり、かつ、生産性に劣るという問題点があった。

また、界面活性剤を使用する方法については、その界面活性剤がシリコーンゴム粒状物の表面に残留し、シリコーンゴムの特徴である電気絶縁性が低下したり、ばらついたりするという問題点があった。

そこで、本発明者らは、かかる問題点を解消すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

本発明の目的は形状が均一であり、特に、電気絶縁性に優れたシリコーンゴム粒状物を生産性よく製造する方法を提供するにある。
(問題点の解決手段とその作用)

上記目的は、熱によって硬化し得る液状シリコーンゴム組成物を、温度25℃以下の水の中に分散させ、該組成物が水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散液を温度50℃以上の液体中に分散させ

て、前記液状シリコーンゴム組成物を硬化させることによって達成される。

これを説明すると、本発明で使用される液状シリコーンゴム組成物は、反応性基を有する液状オルガノポリシロキサン、架橋剤および/または硬化触媒を主剤とする常温下で液状またはペースト状の組成物であり、常温下で放置するかまたは加熱すると硬化してゴム状弾性体になるものであり、サグタイプ、ノンサグタイプのいずれでもよい。硬化機構については付加反応型、有機過酸化物によるラジカル反応硬化型、縮合反応型が挙げられるが、硬化速度が速いことや硬化の均一性に優れる点から付加反応型が好ましい。このような付加反応型液状シリコーンゴム組成物として本発明において特に好ましいのは、

- (A) 1分子中に少なくとも2個の低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
- (B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキ

サン

(C) 白金系触媒

(A)～(B)成分の合計量100万重量部に対して白金系金属として0.1～1.000重量部(ただし(A)成分1分子当りのアルケニル基と(B)成分1分子当りの水素原子の合計数は少なくとも5である)

から成る液状シリコーンゴム組成物である。

これを説明すると、(A)成分はシリコーンゴムを与えるオルガノポリシロキサンの主成分であり、(B)成分の触媒作用により(B)成分と付加反応し硬化する成分である。この(A)成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した低級アルケニル基を有することが必要であり、この低級アルケニル基が2個未満であると網状構造を形成しないため良好な硬化物が得られない。かかる低級アルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロペニル基が例示される。またかかる低級アルケニル基は

分子のどこに存在してもよいが、少なくとも分子の末端に存在することが好ましい。さらに、本成分の分子構造は直鎖状、分枝を含む直鎖状、環状、網目状のいずれであってもよいが、好ましくはわずかの分枝状を含むか含まない直鎖状である。本成分の分子量は特に限定はなく、粘度の低い液状から非常に高い生ゴム状まで包含し特に限定されないが、硬化物がゴム状弾性体となるには25℃の粘度が100センチポイズ以上であることが好ましい。このようなメチルビニルオルガノポリシロキサンとしては、ビニルポリシロキサン、メチルビニルシロキサンとジメチルシロキサンの共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端

トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端メチルビニルシロキシ基封鎖のメチル(3, 3, 3-トリフロロプロピル)ポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチル(3, 3, 3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}^{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_4/2$ 単位からなるポリシロキサン等が例示される。本発明においては上記オルガノポリシロキサンを組合せて使用してもよい。

本発明で使用される(Ⅱ)成分は、(Ⅰ)成分の架橋剤であり、(Ⅱ)成分の触媒作用により本成分中のケイ素原子結合水素原子が(Ⅰ)成分中の低級アルケニル基と付加反応して硬化するものである。この(Ⅱ)成分は1分子中に少なくとも

2個のケイ素原子結合水素原子を有することが架橋剤としての働きをするために必要である。

そして前述の(Ⅰ)成分の1分子中のアルケニル基と(Ⅱ)成分1分子中のケイ素原子結合水素原子の合計数は少なくとも5である。5未満では実質的に網状構造を形成しないので良好な成形品が得られないので好ましくない。

本成分の分子構造については特に限定はなく、直鎖状、分枝状を含む直鎖状、環状などのいずれでもよい。本成分の分子量も特に限定はないが(Ⅰ)成分との相溶性を良好にするためには25℃の粘度が1~50, 000センチポイズであることが好ましい。

本成分の添加量は、本成分中のケイ素原子結合水素原子の合計量と(Ⅰ)成分中の全低級アルケニル基の合計量とのモル比が(0.5:1)~(20:1)となるような量が好ましいが、これはモル比が0.5:1より小さいと良好な硬化性を得にくく、20:1より大

きくなると硬化物を加熱したときに硬度が大きくなる傾向にあるからである。尚、補強等のためアルケニル基を多量に含有するオルガノシロキサン類を別途添加する場合には、そのアルケニル基に見合うだけのケイ素原子結合水素原子を含む本成分を追加することが好ましい。

本成分の具体例を示すと、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のメチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン環状共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}^{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_2/4$ 単位からなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}^{1/2}$ 単位および

$\text{SiO}_4/2$ 単位からなる共重合体があげられる。

(Ⅱ)成分はケイ素原子結合水素原子とアルケニル基とを付加反応させる触媒であり、具体例をあげると塩化白金酸およびこれをアルコールやケトン類に溶解させたものおよびその溶液を熟成させたもの、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯化合物、塩化白金酸とジケトンとの錯化合物、白金黒および白金を担体に保持させたものなどである。

本成分の添加量は、(Ⅰ)成分と(Ⅱ)成分の合計量100万重量部に対して白金系金属として0.1~1, 000重量部とされるが、これは0.1重量部以下では架橋反応が十分進行せず、1, 000重量部以上では不経済であるからである。通常使用される場合には白金系金属として1~100重量部程度の添加量が好ましい。

本発明に使用される液状シリコンゴム組

成物は、流動性を調節したり、成形品の機械的強度を向上させるため充填剤を配合してもよい。このような充填剤としては、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタンのような補強性充填剤、粉碎石英、ケイ藻土、アスベスト、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムのような非補強性充填剤が例示され、そのままでもヘキサメチルシラザン、トリメチルクロロシラン、ポリメチルシロキサンのような有機ケイ素化合物で表面処理したものでもよい。また、本発明に使用されるオルガノポリシロキサン組成物には硬化反応を抑制するための添加剤としてアセチレン系化合物、ヒドラジン類、トリアゾール類、フォスフィン類、メルカプタン類等を微量または少量添加することは、本発明の目的を損なわない限り差し支えない。その他必要に応じて顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤や低モジュラス化のためにアルケニル基を1分子中に1個有するオルガノ

ポリシロキサンなどを配合してもよい。

次に、好ましい液状シリコンゴム組成物として有機過酸化物によるラジカル反応硬化型の液状シリコンゴム組成物があり、常温で液状のビニル基含有シオルガノポリシロキサンと触媒量の有機過酸化物を主剤とし、必要に応じて無機質充填剤、例えばヒュームドシリカ、沈澱シリカや耐熱剤、顔料などを添加したものである。有機過酸化物は分解温度が $+25^{\circ}\text{C}$ ～ $+100^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるものを選択することが好ましい。

本発明においては、かかる液状シリコンゴム組成物の構成成分を低温度下で混合して液状シリコンゴム組成物をつくるのが好ましい。この混合温度は -60°C ～ $+5^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、好ましくは -30°C ～ 0°C の範囲である。これは温度が -60°C 未満になると本発明で使用されるオルガノポリシロキサンがゲル状となる傾向を示し、温度が $+5^{\circ}\text{C}$ を超えると混合中に硬化反応が進行し、い

ずれも形状が均一な分散液を形成し難くなることもあるからである。

本発明においては、かくして得られた液状シリコンゴム組成物を 0°C ～ 25°C の範囲で水の中に不連続相として分散した分散液を形成させる。この分散液の形成は種々の方法によって行なうことができる。1つの方法は、液状シリコンゴム組成物に水を加えて市販のコロイドミルを通過させて分散液を形成させる。また液状シリコンゴム組成物の構成成分をホモミキサーに入れ、水を加えて攪拌することによって得られる。

本発明においては、この工程における温度は 0°C ～ 25°C の範囲が好ましい。これは 0°C 未満になると水が氷結し分散液を形成しない場合があり、 25°C を超えると液状シリコンゴム組成物の硬化が進行し、シリコンゴム粒状物の形状が不安定になる傾向が大であるからである。

本発明においては、かくして得られた液状

シリコンゴム組成物の分散液を温度 50°C 以上の液体の中分散させ液状シリコンゴム組成物を硬化させる。これは温度が 50°C 未満になると本発明で使用される液状シリコンゴム組成物の硬化速度が低下しシリコンゴム粒状物の形状が不安定になり、均一な形状の粒状物とならなくなる傾向があるからである。

本発明で使用される液体は、液状シリコンゴム組成物を加熱し硬化させ得る液体であればよく特に限定されないが、液状シリコンゴム組成物の硬化を阻害する液体又は液状シリコンゴム組成物の良溶媒は避けた方がよい。

本発明で使用される液体の具体例としては、水、流動パラフィン、ワックス類、各種熱媒に使用されている液体化合物、例えばジメチルシリコン油、フタル酸エステル類が挙げられるが、これらの中でも特に水が熱容量が大であり、取り扱い易いので好ましい。

この分散液を液体の中に分散させる方法としては、数々の方法があるが、1つの方法は、分散液を温度50℃以上の温水を満たした攪拌機付混合機に少量づつ連続して供給し、これを攪拌しながら温水中に分散させる方法がある。ここで使用される温度50℃以上の液体の量は、分散させる分散液の総量に対して少なくとも2倍量を使用することが好ましい。これは2倍量未満であると、得られるシリコーンゴム粒状物の形状が不安定となる傾向があるからである。

(実施例)

次に実施例により本発明を説明する。実施例中部とあるのは重量部を示し、粘度は25℃における値である。

実施例1

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度1,000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.5重量%)100部に、分子鎖両

条件下でミルし、液状シリコーンゴム組成物の水分散液を得た。このときの分散液の温度は+5℃であった。この分散液を直ちに+80℃の温水を満たした攪拌機付き混合機に連続して送り込み攪拌速度10回転/分の条件下で分散させたところ、平均粒子径10ミクロンの球状シリコーンゴム硬化物が得られた。また、このシリコーンゴム硬化物の体積固有抵抗率を測定したところ $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例2

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度2,000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.25重量%)100部に、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン(けい素原子結合水素原子含有量1重量%)3部を加えて混合し、20ポイズの粘度を有する混合物を得

た。末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン(けい素原子結合水素原子の^{全量}1.0重量%)6部を加えて混合し混合物を得た(混合物A)。次に上記と同じジメチルポリシロキサン100部に塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金含有量3重量%)0.3部を加えて混合し上記と同様な混合物を得た(混合物B)。この混合物Aと混合物Bを各々別の液状シリコーンゴム組成物用タンクに入れてセットした。次いでこれらを予め-10℃に冷却された攪拌機付き混合機に圧送ポンプを使用して送り込み、混合物Aと混合物Bを1:1の比率(重量比)で混合した(混合物C)。この混合物C500部を圧送ポンプを使用して、予め+5℃に冷却されたコロイドミル(マントンゴリー社製)に+5℃の水1,000部と同時に送り込み、1,400回転/分、間隔0.1mmの

た(混合物A)。次いで上記と同じジメチルポリシロキサン100部に塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金含有量3重量%)0.3部を加えて混合し上記と同様な混合物を得た(混合物B)。この混合物Aと混合物Bを各々別の液状シリコーンゴム組成物^用タンクに入れて、これらのタンクを-10℃に冷却した。次に、混合物A250部と混合物B250部を予め+5℃に冷却したホモミキサーに送り込み均一に混合した(混合物C)。次いでこの混合物Cに+5℃のイオン交換水1,000部を投入し、回転速度800回転/分の条件下で攪拌し液状シリコーンゴム組成物の分散液を得た。得られた分散液を攪拌機付き容器に取り出し、直ちに+85℃のイオン交換水2,000部を投入し回転速度800回転/分の条件下で2分間攪拌し液状シリコーンゴム組成物を硬化させたところ平均粒子径30ミクロンのシリコーンゴ

液を温度50℃以上の液体中に分散させ、前記液状シリコンゴム組成物を硬化させているので、形状が均一で、特に電気絶縁性に優れたシリコンゴム粒状物を生産性よく製造し得るという特徴を有する。

特許出願人

トーレ・シリコン株式会社

ム粒状物が得られた。このシリコンゴム粒状物の体積固有抵抗率は $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

比較のため上記において、+5℃のイオン交換水1,000部の代りに+5℃のイオン交換水100部と界面活性剤(トリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物、ユニオンカーバイドコーポレーション製の非イオン界面活性剤タージトールTMN-6)2部との混合水を使用する以外は上記と全く同一の方法でシリコンゴム粒状物を製造したところ平均粒子径12ミクロンの粒状物が得られたが、この粒状物の体積固有抵抗率は、 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内にあり低くばらつきがあった。

(発明の効果)

本発明は熱によって硬化し得る液状シリコンゴム組成物を、温度25℃以下の水の中に分散させ、該組成物が水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散